

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-310942
(43)Date of publication of application : 06.11.2001

(51)Int.Cl. C08G 81/00
C08G 59/40
C08J 5/00
// C08L 63:00

(21)Application number : 2000-131224 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 28.04.2000 (72)Inventor : FURUTA MOTONOBU

(54) RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDINGS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition and its moldings, wherein the composition has excellent molding properties and is useful for a molding material with good heat resistance, electric insulating property and flexibility, and wherein the moldings are injection molded product, film, bottle, sheet, etc.

SOLUTION: The resin composition is comprised of poly(2,5-disubstituted-1,4- phenylene oxide and copolymer having a functional group capable of reacting with poly(2,5-disubstituted-1,4-phenylene oxide). The moldings are produced from the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] (A) The resin constituent characterized by containing the copolymer containing the functional group which has Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide), (B) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide), and reactivity.

[Claim 2] The resin constituent according to claim 1 with which the functional group which has Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) and reactivity is characterized by being an epoxy group.

[Claim 3] (B) The resin constituent according to claim 1 with which the copolymer containing the functional group which has Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) and reactivity is characterized by doing 0.1–30 mass % content of an unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or a partial saturation glycidyl ether unit.

[Claim 4] (B) The resin constituent according to claim 1 to 3 with which the copolymer containing the functional group which has Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) and reactivity is characterized by the amount of heat of fusions of the crystal being the copolymer of less than 3 J/g.

[Claim 5] (B) The resin constituent according to claim 1 to 4 with which Mooney viscosity of the copolymer containing the functional group which has Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) and reactivity is characterized by being the range of 3–70.

[Claim 6] (B) The resin constituent according to claim 1 or 2 with which the copolymer containing the functional group which has Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) and reactivity is characterized by being rubber and/or thermoplastics.

[Claim 7] The resin constituent according to claim 6 characterized by rubber consisting of acrylic ester (meta)-ethylene-(unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether) copolymer rubber.

[Claim 8] The resin constituent according to claim 6 characterized by being the epoxy group content ethylene copolymer with which thermoplastics consists of (a) ethylene unit 50 – 99 mass %, (b) unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or partial saturation glycidyl ether unit 0.1 – 30 mass % and (c) ethylene system partial saturation ester compound unit 0 – 49.9 mass %.

[Claim 9] (A) The resin constituent according to claim 1 to 8 characterized by being the polymer which shows the exothermic peak of crystallization 5J [/] or more ofg to 150 degrees C or more in case Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) cools after melting.

[Claim 10] (A) The resin constituent according to claim 1 to 8 with which it is characterized by being the polymer which shows the endoergic peak of crystal fusion 5J [/] or more ofg to 150 degrees C or more after melting and cooling in case Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) heats again.

[Claim 11] Mold goods which come to use a resin constituent according to claim 1 to 10.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods using the resin constituent and it which are excellent in thermal resistance and excellent in the fabricating-operation nature useful as mold-goods ingredients, such as an injection-molded product, a film, a bottle, and a sheet, which has electric insulation, flexibility, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The so-called super engineering plastics, such as polyether sulphone, a polyether ether ketone, polyether imide, and polyamidoimide, are industrially used broadly from having the outstanding thermal resistance. However, various troubles -- that there is a thing with very expensive inadequate fabricating-operation nature and flexibility is scarce -- are pointed out. Moreover, Pori (2, 6-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) is comparatively cheap, is resin excellent in electrical machinery insulation etc., and is used in many fields. however, thermal resistance with bad fabricating-operation nature is inadequate -- etc. -- the trouble is pointed out. On the other hand, Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) is resin with good thermal resistance, and what is dramatically excellent in thermal resistance depending on a process is obtained. However, the present process of fabricating-operation nature is inadequate.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer the resin constituent which is excellent in thermal resistance and is excellent in the fabricating-operation nature useful as a mold-goods ingredient etc. which has electric insulation, flexibility, etc. Another object of this invention is to offer mold goods, such as the injection-molded product and film which are excellent in thermal resistance and have electric insulation, flexibility, etc., a bottle, and a sheet.

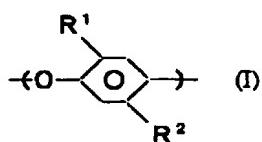
[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the resin constituent characterized by containing the copolymer containing the functional group which has (A) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide), (B) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide), and reactivity is offered. Moreover, according to this invention, the mold goods which come to use said resin constituent are offered.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Next, this invention is explained to a detail. The resin constituent of this invention contains the copolymer (it may be hereafter called the (B) component) containing the functional group which has (A) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) (it may be hereafter called the (A) component), (B) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide), and reactivity. (A) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) which is a component is a polymer which has the repeat unit expressed with a general formula (I).

[Formula 1]



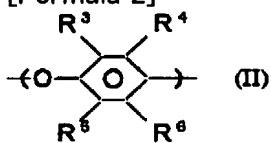
[0006] In a general formula (I), R1 and R2 are substituents, and they show a hydrocarbon group or a permutation hydrocarbon group independently desirable, respectively. As said hydrocarbon group, an alkyl group, an aralkyl radical, or an aryl group of the carbon atomic numbers 1–20 etc. is mentioned preferably. Specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a cyclopentylic group, a hexyl group, a cyclohexyl radical, an octyl radical, a decyl group, benzyl, 2-phenylethyl radical, 1-phenylethyl radical, a phenyl group, 4-methylphenyl radical, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are mentioned. As said permutation hydrocarbon group, the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1–20 permuted by the halogen atom, the alkoxy group, the 2 permutation amino group, etc. is mentioned preferably. Specifically, a trifluoromethyl radical, a 2-t-butyloxy ethyl group, 3-diphenyl aminopropyl radical, etc. are mentioned.

[0007] It is desirable that it is the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1–20, as for both R1 and R2 of the above-mentioned general formula (I), it is more desirable that it is the alkyl group of the carbon atomic numbers 1–6, and it is desirable that it is especially a methyl group.

[0008] In the aforementioned (A) component used for this invention, there is especially no definition about structures other than the repeat structural unit expressed with the above-mentioned general formula (I). the repeat structural unit preferably expressed with the general formula in the (aforementioned A) component (I) -- more than 80 mol % -- especially -- desirable -- more than 90 mol % -- being contained is desirable. (A) In a component, you may have the repeat unit expressed with a general formula (II), for example as structures other than the repeat structural unit expressed with a general formula (I).

[0009]

[Formula 2]



In a general formula (II), R3 and R4 can illustrate a hydrogen atom or the same radical as R1 and R2 in the above-mentioned general formula (I). As R5 and R6, independently, a hydrogen atom, a hydrocarbon group, or a permutation hydrocarbon group is mentioned, and R5 and R6 may form the ring, respectively.

[0010] As a hydrocarbon group in the above R5 and R6, when not forming a ring by these, the alkyl group, aralkyl radical, or aryl group of the carbon atomic numbers 1–20 is desirable. Specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a cyclopentylic group, a hexyl group, a cyclohexyl radical, an octyl radical, a decyl group, benzyl, 2-phenylethyl radical, 1-phenylethyl radical, a phenyl group, 4-methylphenyl radical, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are mentioned. When R5 and R6 form a ring, as for R5 and R6, it is desirable that they are -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, or -CH=CH-CH=CH-.

[0011] As a permutation hydrocarbon group in the above R5 and R6, when not forming a ring by these, it can illustrate by the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1–20 permuted by the halogen atom, the alkoxy group, the 2 permutation amino group, etc. As an example, a trifluoromethyl radical, a 2-t-butyloxy ethyl group, 3-diphenyl aminopropyl radical, etc. are mentioned. When R5 and R6 form a ring, as for R5 and R6, it is desirable that they are -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₄-, or -CH=CH-CH=CH-.

[0012] Both R5 and R6 of the above-mentioned general formula (II) have the desirable hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1–20, its alkyl group of a

hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1–6 is more desirable, and a hydrogen atom or especially its a methyl group is desirable.

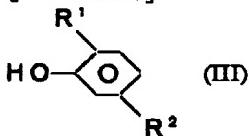
[0013] In case the (A) component used for this invention cools a ** (A) component after melting, it is desirable that the exothermic peak of crystallization of 5 or more J/g is shown in 150 degrees C or more. Moreover, in case the (A) component is again heated after melting and cooling, it is desirable that the endoergic peak of crystal fusion of 5 or more J/g is shown in 150 degrees C or more. As for the (A) component used for this invention, what is thoroughly dissolved in 1 and 2-dichlorobenzene above 150 degrees C is desirable. Although the temperature to dissolve should just be 150 degrees C or more, it is usually 150–180 degrees C. When not dissolving thoroughly, a part for gel is included and it is not desirable. Although especially the molecular weight of the (A) component used for this invention is not limited, 500–1 million have desirable number average molecular weight, and 1000–500000 are still more desirable.

[0014] In order to have prepared the above-mentioned (A) component, were indicated by EcleticaQuim., 18, and 93–100 (1993). The approach using copper / tetramethylethylenediamine catalyst, Polymer, 20 (8), The approach using copper / lutidine catalyst indicated by 995–1002 (1979), Were indicated by Chem.Prum., 22 (9), and 451–454 (1972). The approach using copper / monoalkyl amine catalyst, Polimery, 14 (11), Based on the approach using manganese / alkoxide catalyst which was indicated by 535–538 (1969) and which was indicated by the approach using copper / dialkyl amine catalyst, and JP,47–619,B, it can manufacture suitably. Moreover, based on the approach of carrying out the polymerization of the 2 and 5-JI permutation phenol, and obtaining Pori (2, 5-JI permutation –1, 4-phenylene oxide) under oxygen existence etc., it can manufacture using the copper complex compound catalyst which was indicated by Polymer preprint, Japan, vol.48, No.4, and P707 (1999) and which a coordination atom becomes from the tridentate ligand which is a nitrogen atom, and a copper atom.

[0015] (A) The method of carrying out the polymerization of one sort of 2 and 5-JI permutation phenol shown by the general formula (III) under oxygen existence or the two sorts or more using the copper complex compound catalyst which an above-mentioned coordination atom becomes from the tridentate ligand which is a nitrogen atom, and a copper atom as the desirable manufacture approach of a component, and obtaining Pori (2, 5-JI permutation –1, 4-phenylene oxide) is mentioned.

[0016]

[Formula 3]



R1 and R2 are the same as the thing of a general formula (I) among a general formula (III).

[0017] Said copper complex compound catalyst is a copper complex compound catalyst which consists of tridentate ligand which is a nitrogen atom, and a copper atom. The tridentate ligand in this copper complex compound catalyst is tridentate ligand whose coordination atom is a nitrogen atom. Although there is especially no definition except that the coordination atom of the tridentate ligand to which tridentate ligands are three ligands and a coordination atomic number can use them for manufacture of the (A) component is a nitrogen atom, as a complex formed substantially, per this tridentate ligand, one or more pieces are desirable, and are 1–3 pieces more preferably, and the number of copper atoms is one still more preferably. A copper complex here is compoundable by the approach of mixing for example, a tridentate ligand compound and a copper compound in a suitable solvent etc. As this copper compound, a copper Broensted acid salt etc. is used suitably. As a tridentate ligand compound, although a commercial item can be used suitably, it is also possible to compound based on J.Chem.Soc.Dalton Trans., 83 (1993) and J.Am.Chem.Soc., 8865, 117 (1995), etc. Although the complex compounded beforehand can be used for this copper complex, it may make a complex form in the system of reaction.

[0018] (A) In manufacture of a component, the above-mentioned copper complex compound

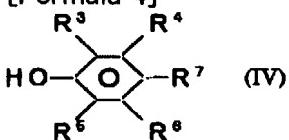
catalyst is independent, or can be mixed and used. Although this catalyst can be used in the amount of arbitration, 0.01–10–mol% of generally, as an amount of the copper to a phenol nature start raw material, 0.001–50–mol % is desirable, and it is more desirable.

[0019] The copper complex compound catalyst which an above-mentioned coordination atom becomes from the tridentate ligand which is a nitrogen atom, and a copper atom is used. Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) of the (A) component obtained by carrying out a polymerization under oxygen existence 2 expressed with the above-mentioned general formula (III), and 5-JI permutation phenol In case the powder of obtained Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) is cooled after melting, since the exothermic peak of crystallization of 5 or more J/g is shown in 150 degrees C or more, it is desirable.

[0020] Moreover, the (A) component used for this invention can be obtained also by the approach of carrying out the oxidation polymerization of 2 and 5-JI permutation phenol independent or mixture shown by the above-mentioned general formula (III). Under the present circumstances, the oxidation polymerization of the phenol expressed with a general formula (IV) can also be mixed and carried out.

[0021]

[Formula 4]



R3–R6 can illustrate a hydrogen atom or the same radical as R3–R6 of a general formula (II) among a general formula (IV), and, as for R7, it is desirable that they are a hydrogen atom or a phenoxy group.

[0022] It may be oxygen and air is [the oxidizer in the above-mentioned approach of carrying out an oxidation polymerization may be mixture with inert gas, and] sufficient as it. The amount of the oxygen used can usually be used for an overlarge more than the equivalent to a phenol nature start raw material.

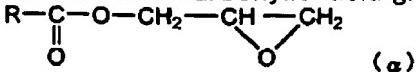
[0023] In the reaction at the time of preparing the (A) component used for this invention, although it is possible to carry out also under [of a reaction solvent] absent, it is desirable to use a solvent generally. To a phenol nature start raw material, a solvent is inactive, and if it is a liquid in reaction temperature, it will not be limited especially. Moreover, if reaction temperature is range where a reaction medium maintains the shape of liquid, there will be especially no limit. To not use a solvent, the temperature more than the melting point of a phenol nature start raw material is required. A desirable temperature requirement is 0–200 degrees C, is 0–150 degrees C more preferably, and is 0–100 degrees C still more preferably.

[0024] In the (B) component used for this invention, as a functional group which has the (A) component and reactivity, that what is necessary is just to have the (A) component and reactivity, an oxazolyl radical, an epoxy group, the amino group, etc. are mentioned, and it is an epoxy group preferably. The epoxy group etc. may exist as a part of other functional groups, and a glycidyl group is mentioned as such an example, for example. As a (B) component used for this invention, it is desirable to do 0.1–30 mass % content of an unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or a partial saturation glycidyl ether unit. Furthermore, in order to make good the thermal stability and flexibility of mold goods which are manufactured with the resin constituent of this invention as a (B) component used for this invention, it is desirable that the amount of heat of fusions of the crystal is the copolymer of less than 3 J/g, and as for the Mooney viscosity of the (B) component, 3–70 are desirable, 3–30 are still more desirable, and 4–especially 25 are desirable [Mooney viscosity]. Here, Mooney viscosity says the value measured using 100-degree-C large rotor according to JIS K6300.

[0025] In the above-mentioned (B) component, it is not limited especially as an approach of introducing into a copolymer the functional group which has the (A) component and reactivity, but can carry out by the well-known approach. For example, the approach of introducing the monomer which has this functional group by copolymerization in the synthetic phase of a

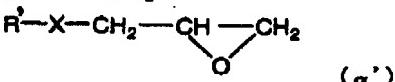
copolymer, the approach of carrying out the graft copolymerization of the monomer which has a functional group concerning a copolymer, etc. are mentioned. As a monomer which has the above or the functional group to cut, unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether are preferably used for the monomer and concrete target which have a glycidyl group especially.

[0026] The compound preferably shown by the following formula (alpha) is mentioned, and unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester is [Formula 5].

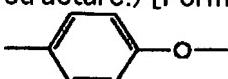


(R shows among a formula the hydrocarbon group of the carbon numbers 2-13 which have an ethylene system unsaturated bond.) The compound preferably shown by the following formula (α') as partial saturation glycidyl ether again is mentioned.

[Formula 6]



(R' shows among a formula the hydrocarbon group of the carbon numbers 2-18 which have an ethylene system unsaturated bond, and X shows the radical of $\text{-CH}_2\text{-O-}$ or the following structure.) [Formula 7]



[0027] As unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester shown by the above-mentioned formula (α), glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, itaconic-acid diglycidyl ester, butene tricarboxylic acid triglycidyl ester, p-styrene carboxylic-acid glycidyl ester, etc. are mentioned, for example. As partial saturation glycidyl ether shown above (α'), vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, 2-methyl allyl glycidyl ether, methacrylic glycidyl ether, styrene-p-glycidyl ether, etc. are mentioned, for example.

[0028] As the above-mentioned (B) component, the rubber and/or thermoplastics which have an above-mentioned functional group are also mentioned. The activity of the rubber which can give the thermal stability excellent in the Plastic solid of the film especially obtained with the constituent of this invention or a sheet and flexibility is desirable. here -- rubber -- a new edition macromolecule lexicon (publication in 1988 the edited by Society of Polymer Science, Japan --) It is a thing applicable to the polymeric material which has rubber elasticity at the room temperature by Asakura Publishing. for example, natural rubber, a butadiene polymer, and Butadiene Styrene (a random copolymer --) a block copolymer (SEBS rubber or SBS rubber is included), a graft copolymer, etc. are contained altogether -- or the hydrogenation object -- An isoprene polymer, a chlorobutadiene polymer, Butadiene Acrylonitrile, An isobutylene polymer, isobutylene-butadiene copolymer rubber, an isobutylene-isoprene copolymer, Acrylic ester-ethylene system copolymer rubber, ethylene-propylene copolymer rubber, Ethylene-butene copolymer rubber, ethylene-propylene-styrene copolymer rubber, Styrene-isoprene copolymer rubber, a styrene-butylene copolymer, Styrene-ethylene-propylene copolymer rubber, perfluoro rubber, Fluorine rubber, chloroprene rubber, isobutylene isoprene rubber, silicone rubber, ethylene-propylene-nonconjugated diene copolymer rubber, Thiol rubber, polysulfide rubber, a polyurethane rubber, polyether rubbers (for example, polypropylene oxide etc.), epichlorohydrin rubber, a polyester elastomer, a polyamide elastomer, etc. are mentioned. Especially, an acrylic ester-ethylene system copolymer is used preferably and acrylic ester (meta)-ethylene system copolymer rubber is still more desirable. These rubber Mr. matter could be prepared with what kind of manufacturing methods (for example, an emulsion-polymerization method, a solution polymerization method, etc.) and what kind of catalysts (for example, a peroxide, trialkylaluminium, lithium halide, a nickel system catalyst, etc.).

[0029] As the (A) component and a (B) component of this invention which introduced the above-

mentioned functional group which has reactivity, the rubber which has epoxy groups, such as acrylic ester (meta)-ethylene-(unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether) copolymer rubber, is preferably mentioned to the above-mentioned rubber Mr. matter, for example. The aforementioned (meta) acrylic ester is ester obtained from an acrylic acid or a methacrylic acid, and alcohol. As alcohol, the alcohol of the carbon atomic numbers 1-8 is desirable. (Meta) As acrylic ester, methyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, tert-butyl acrylate, tert-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, etc. are mentioned, for example. In addition, as acrylic ester (meta), the kind may be used independently or two or more sorts may be used together.

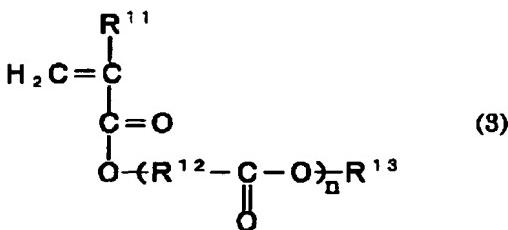
[0030] As a desirable example of the rubber which has said epoxy group In order to raise the thermal stability and the mechanical property of a Plastic solid of the film obtained or a sheet Acrylic ester unit 40 mass % is exceeded. Under 97 mass % (Meta) 45 to 70 mass % and an ethylene unit more than 3 mass % still more preferably Under 50 mass % It is still more desirable, ten to 49 mass %, an unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ether unit, and/or a partial saturation glycidyl ether unit are desirable to 0.1 to 30 mass %, and a pan, and the thing of 0.5 - 20 mass % is mentioned.

[0031] Especially the approach of introducing the above-mentioned functional groups, such as an epoxy group, into the above-mentioned rubber Mr. matter is not limited, but can be performed by the well-known approach. For example, the approach of introducing the monomer which has this functional group by copolymerization in the synthetic phase of rubber, the approach of carrying out the graft copolymerization of the monomer which has a functional group concerning rubber, etc. are mentioned. Copolymerization of rubber can be manufactured according to the bulk polymerization by the usual approach, for example, free radical initiator, an emulsion polymerization, solution polymerization, etc. In addition, based on the approach indicated by JP,46-45085,B, JP,61-127709,B, etc., conditions with a pressure [of 500kg/cm² or more] and a temperature of 40-300 degrees C etc. can perform a typical polymerization method under existence of the polymerization initiator which generates a free radical.

[0032] Otherwise as rubber as a (B) component used for this invention, the acrylic rubber which has this functional group, or vinyl aromatic hydrocarbon compound-conjugated diene compound block-copolymer rubber can be illustrated. The acrylic rubber as the aforementioned (B) component has the desirable acrylic rubber which uses as a principal component at least one sort of monomers chosen from the compound expressed with general formula (1) - (3).

[0033]

[Formula 8]



[0034] R8 shows the alkyl group or cyano alkyl group of the carbon atomic numbers 1-18 among a formula (1). R2 shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-12 among a formula

(2), and R3 shows the alkyl group of the carbon atomic numbers 1–12. Among a formula (3), a hydrogen atom or a methyl group, and R5 show the alkylene group of the carbon atomic numbers 3–30, R6 shows the alkyl group of the carbon atomic numbers 1–20, or its derivative in R4, and n shows the integer of 1–20.

[0035] As acrylic-acid alkyl ester expressed with the above-mentioned general formula (1), methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, pentyl acrylate, hexyl acrylate, bitter taste chill acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, nonyl acrylate, decyl acrylate, dodecylacrylate, cyano ethyl acrylate, etc. are mentioned, for example. As acrylic-acid alkoxy alkyl ester expressed with the above-mentioned general formula (2), methoxy ethyl acrylate, ethoxyethyl acrylate, butoxy ethyl acrylate, ethoxy propylacrylate, etc. are mentioned, for example. the compound expressed with above-mentioned general formula (1) – (3) -- a polymerization -- facing -- one sort -- or two or more sorts can be used and it can consider as the principal component of acrylic rubber.

[0036] As a component at the time of manufacturing this acrylic rubber, these and the copolymerizable partial saturation monomer other than the compound expressed with above-mentioned general formula (1) – (3) can also be used if needed. As such a partial saturation monomer, styrene, alpha methyl styrene, acrylonitrile, halogenation styrene, a methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, vinyl naphthalene, N-methylol acrylamide, vinyl acetate, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, benzyl acrylate, a methacrylic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, a maleic acid, etc. are mentioned, for example.

[0037] In order that a desirable constituent ratio may make good shaping or the configuration of a resin constituent obtained and may raise the thermal resistance and shock resistance of mold goods which are obtained The above-mentioned general formula (1) A kind of monomeric-unit [which is chosen from the compound expressed with – (3) / at least] 40.0 – 99.9 mass %, The rate used as a kind, and the copolymerizable partial saturation monomeric unit 0.0 – 30.0 mass % of the compound expressed with 0.1 to unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit and/or partial saturation glycidyl ether unit 30.0 mass % and above-mentioned general formula (1) – (3) is desirable at least.

[0038] Especially the process of the above-mentioned acrylic rubber as a (B) component used for this invention can use the polymerization method of the common knowledge which is not limited, for example, is indicated by JP,59-113010,A, JP,62-64809,A, JP,3-160008,A, or WO 95/No. 04764 description, and can manufacture it under existence of a radical initiator by the emulsion polymerization, the suspension polymerization, solution polymerization, or the approach of carrying out bulk polymerization.

[0039] The rubber obtained by carrying out epoxidation of the block copolymer which consists of a configuration unit which makes a vinyl aromatic hydrocarbon compound a subject, and a configuration unit which makes a conjugated diene compound a subject as the above-mentioned vinyl aromatic hydrocarbon compound-conjugated diene compound block-copolymer rubber, or the rubber obtained by carrying out epoxidation of the water garnish of this block copolymer is mentioned. Such a vinyl aromatic hydrocarbon compound-conjugated diene compound block copolymer or its water garnish can be manufactured by the approach of the common knowledge indicated by JP,40-23798,B, JP,59-133203,A, etc.

[0040] As the above-mentioned vinyl aromatic hydrocarbon compound, for example, styrene, vinyltoluene, a divinylbenzene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, vinyl naphthalene, etc. are mentioned, and styrene is desirable especially. As the above-mentioned conjugated diene compound, for example, a butadiene, an isoprene, PIRERIREN, 1,3-pentadiene, 3-butyl -1, 3-OKUTA diene, etc. are mentioned, and a butadiene or an isoprene is desirable.

[0041] The rubber as a (B) component used for this invention can be vulcanized if needed, and can be used as vulcanized rubber. Although vulcanization of the above-mentioned (meta) acrylic ester-ethylene-(unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester and/or partial saturation glycidyl ether) copolymer rubber is attained by using a polyfunctional organic acid, a polyfunctional amine compound, an imidazole compound, etc., it is not limited to these.

[0042] As thermoplastics as a (B) component of this invention, 0.1 – 30 mass % and the epoxy group content ethylene copolymer with which 0.5 – 20 mass % and (c) ethylene system partial

saturation ester compound unit consist of 0 – 50 mass % preferably are mentioned [(a) ethylene unit] for 50 – 99 mass %, (b) unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester unit, and/or a partial saturation glycidyl ether unit. As the above-mentioned ethylene system partial saturation ester compound (c), carboxylic-acid vinyl ester [, such as vinyl acetate, propionic-acid vinyl, a methyl acrylate, an ethyl acrylate butyl acrylate, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and methacrylic-acid butyl,], alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester etc. is mentioned, for example. Especially vinyl acetate, a methyl acrylate, and an ethyl acrylate are desirable.

[0043] As the above-mentioned epoxy group content ethylene copolymer, the copolymer which consists of an ethylene unit and a glycidyl methacrylate unit, the copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and a methyl-acrylate unit, the copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and an ethyl-acrylate unit, the copolymer which consists of an ethylene unit, a glycidyl methacrylate unit, and a vinyl acetate unit are mentioned, for example. The melt index of this epoxy group content ethylene copolymer (it may be hereafter called MFR) this MFR -- JIS K6760 -- 190 degrees C and 2.16kg load -- measurement -- desirable -- 0.5–100g/ -- they are 2–50g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes. MFR is not inferior [in 0.5g / less than 10 minutes / with the (A) component] preferably in respect of these mechanical physical properties when making it a resin constituent, when MFR exceeded 100g / 10 minutes, although it could be out of range, and desirable. In order that this epoxy group content ethylene copolymer may raise the mechanical property of the mold goods obtained, its thing of the range whose rate of flexural rigidity is 10–1300kg/cm² is desirable, and what is 20–1100kg/cm² is still more desirable.

[0044] The high voltage radical polymerization method the preparation approach of the above-mentioned epoxy group content ethylene copolymer usually carries out copolymerization of a partial saturation epoxy compound and the ethylene under existence of a radical generating agent to 500 to 4000 atmospheric pressure and the bottom of existence of a solvent suitable at 100–300 degrees C and a chain transfer agent or un-existing etc. is mentioned. Moreover, a partial saturation epoxy compound and a radical generating agent can be mixed in polyethylene, and the approach of carrying out melting graft copolymerization in an extruder etc. can be mentioned.

[0045] the presentation of the resin constituent of this invention -- usually -- (A) component 1 – 99 mass % -- desirable -- 40 – 99 mass % and (B) component 99 – 1 mass % -- 60 – 1 mass % is preferably desirable. It is the resin constituent which makes the (A) component a continuous phase and uses the (B) component as a dispersed phase especially -- this -- ** -- it is desirable. (A) The thermal resistance of the mold goods with which a component is obtained under by 1 mass % falls and is not desirable. Moreover, if a component (A) exceeds 99 mass %, the fabricating-operation nature of this resin constituent falls and is not desirable.

[0046] It is thought that a reaction occurs between the (A) component and the (B) component, therefore its moldability of this resin constituent improves, and it shows the outstanding physical properties although the detail of a device of the resin constituent of this invention is unknown.

[0047] The mold goods of this invention can be obtained using the resin constituent of above-mentioned this invention. For example, each component of a resin constituent is mixed in the state of a solution, and the approach of evaporating a solvent or settling in a solvent etc. is mentioned. Moreover, the approach of kneading each component in the state of melting is also mentioned. In order to mix each component in the state of a solution, it is desirable to choose the (A) component and the (B) component suitably and to mix each good solvent for them. As this solvent, 1, 2-dichlorobenzene, an anisole, the train, p-dimethoxybenzene, p-methyl anisole, etc. are mentioned. 1 and 2-dichlorobenzene is desirable especially.

[0048] A solvent can be heated and used in order to dissolve each component into a solvent. Although a solvent can be removed from this solution and the mold goods of this invention can be obtained, this solution can be cast on a glass plate etc. and the mold goods of this invention can be used as a film by carrying out desiccation clearance of the solvent. Moreover, this solution can be cast into liquid front faces, such as water and mercury, and it can also use to remove a solvent as a film.

[0049] In order to obtain the mold goods of this invention by melting kneading, it can manufacture using kneading equipments, such as an extruder of one shaft currently generally used or two shafts, and various kinds of kneaders. The activity of the high kneading machine of two shafts is desirable especially. On the occasion of kneading, each component may mix each component to homogeneity with a tumbler or equipment like a Henschel mixer beforehand, when required, it excludes mixing, and it can also adopt the approach of carrying out constant feeding to kneading equipment separately, respectively.

[0050] The mold goods of this invention can also use the resin constituent of above-mentioned this invention as an injection-molded product, a sheet, a bottle, etc. by the processing approach of common knowledge, such as injection molding, extrusion molding, blow molding, and press forming. Moreover, mold goods can also be obtained as a film or a sheet by the inflation forming-membranes method which extrudes melting resin in the shape of a cylinder, cools from the T-die method which extrudes melting resin and rolls round the resin constituent of above-mentioned this invention from a T die, and the extruder which installed the annular dice, and is rolled round, or the heat pressing method and the solvent cast method. In manufacturing the mold goods of this invention, various kinds of additives, such as mold release amelioration agents, such as an organic bulking agent, an antioxidant, a thermostabilizer, light stabilizer, a flame retarder, lubricant, inorganic or an organic system coloring agent, a rusr-proofer, a cross linking agent, a foaming agent, a fluorescence agent, a surface lubricating agent, a surface gloss amelioration agent, and a fluororesin, can be suitably added in the inside of a production process, or a subsequent processing process to the resin constituent of this invention to be used if needed.

[0051]

[Example] Hereafter, although the example of manufacture, an example, and the example of a comparison explain this invention, this invention is not limited to these. In addition, the various measuring methods in an example are shown below.

(1) Physical-properties measurement (i) bend test : it is related with the obtained film and is the MIT bending tester Made from an Oriental energy machine. The Folding Endurance Tester MIT-D mold was used, and the bend test was performed based on JIS p 8115 by load 1Kgf, the bending angle of 135 degrees, the bending curved-surface radius of 1mm, and 175 bending rates / min.

(ii) -- thermal-analysis: -- Seiko Instrument, Inc., **, and EXSTAR The DSC6200 mold was used and it measured under nitrogen-gas-atmosphere mind by the programming rate of 10 degrees C / min, 23-360 degrees C of measuring range, and 10 degrees C in temperature fall rate / min.

[0052] Cu(Cl₂) (1, 4, 7-triisopropyl - 1, 4, 7-thoria JISHIKURO nonane)0.331g was put into the example of manufacture 1 <(A) Manufacture of component> 500cc three-neck flask, and 2 and 5-dimethylphenol 10.4g and the thing which dissolved 2 and 6-lutidine 1.97g as a base at toluene 170g were added. This was permuted with oxygen and oxygen was stirred violently with a sink at 40 degrees C. Six days after, after adding about ten drops of concentrated hydrochloric acid and making it acidity, the reaction mixture was poured into the methanol of an overlarge, and the precipitating polymer was separated. After it washed the obtained polymer enough and it carried out reduced pressure drying with the methanol, 8.20g of white polymers was obtained. When GPC analysis (solvent: 1, 2-dichlorobenzene, measurement temperature:100 degree C) of the obtained white polymer was carried out, Mn was 3000 and Mw was 17100. In addition, when NMR analysis of the obtained polymer was carried out at 100 degrees C among 1 and d2-dichlorobenzene-4, the peak (2.17 ppm (6H) and 6.72 ppm (2H)) was seen from 1 H-NMR, and the peak (15.6 ppm, 120.3 ppm, and 151.1 ppm (one more lapped with the solvent d4.)) was observed from 13 C-NMR. From this result, it was checked that the obtained polymer is a polymer which has 2, the 5-dimethyl -1, and 4-phenylene oxide structure.

[0053] Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) 0.5g obtained in the example 1 of manufacture in the glass sample tubing of about 30 cc of example 1 inner capacity, (B) -- trade name [as a component]: -- bond first 7L (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make --) presentation: -- ethylene / glycidyl methacrylate / methyl-acrylate =67/3/30 (mass ratio), MFR=9, and rate of flexural rigidity =60 kg/cm² --g [0.3], 1, and 2-dichlorobenzene 12cc was introduced, it mixed, and the resin constituent was prepared. The sample tubing of entering [which was obtained] a resin constituent was placed on the hot plate, and this sample tubing

was heated with the laying temperature of 180 degrees C of a hot plate for 6 hours. This sample tubing was taken down from the hot plate after heating termination, internal liquid was cast on the glass plate, it was left at the room temperature for 15 hours, the solvent was removed, and the film which consists of Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide) and bond first 7L (trade name) was obtained. the obtained film is 29 micrometers in thickness, and is beaten on a film front face -- **** was not accepted, either, a color tone did not have an irregular color in brown with the whole very thin film, either, and it was a film with a good appearance. When the bend test of the obtained film was performed, at least 1000 crookedness was not fractured. Moreover, when thermal analysis of the obtained film was performed, the melting point was accepted in 303 degrees C.

[0054] Although the film was produced like the example 1 except having not used example of comparison 1 bond first 7L (trade name), the obtained film was very weak, and was easily fractured only by bending by hand, and the good film was not obtained.

[0055]

[Effect of the Invention] Since the resin constituent of this invention contains the copolymer containing the functional group which has (A) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide), (B) Pori (2, 5-JI permutation -1, 4-phenylene oxide), and reactivity, it is excellent in fabricating-operation nature. Moreover, since such a resin constituent is used for the mold goods of this invention, and they are excellent in thermal resistance and have flexibility etc., they are the best for an injection-molded product, a film, a bottle, a sheet, etc., and can be broadly applied to the industrial world.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-310942

(P2001-310942A)

(43)公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51)Int.Cl.
C 08 G 81/00
59/40
C 08 J 5/00
// C 08 L 63:00

識別記号

F I
C 08 G 81/00
59/40
C 08 J 5/00
C 08 L 63:00

マークコード(参考)

4 F 0 7 1
4 J 0 3 1
4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-131224(P2000-131224)

(22)出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(71)出願人 000002083

住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 古田 元信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 100081514

弁理士 酒井 一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物及び成形品

(57)【要約】

【課題】耐熱性に優れ、電気絶縁性、柔軟性等を有する成形品材料等として有用な、成形加工性に優れる樹脂組成物と、該組成物により得られる、射出成形品、フィルム、ボトル、シート等の成形品を提供すること。

【解決手段】ポリ(2,5-ジ置換-1,4-フェニレンオキサイド)と、ポリ(2,5-ジ置換-1,4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体とを含有する樹脂組成物、並びに該樹脂組成物を用いてなる成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と、(B)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基が、エボキシ基であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (B)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体が、不飽和カルボン酸グリシルエステル単位および/または不飽和グリシルエーテル単位を0. 1~3.0質量%含有することを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (B)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体が、その結晶の融解熱量が3J/g未満の共重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (B)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体のムーニー粘度が、3~70の範囲であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (B)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体が、ゴムおよび/または熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項7】 ゴムが、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシルエステルおよび/または不飽和グリシルエーテル)共重合体ゴムからなることを特徴とする請求項6記載の樹脂組成物。

【請求項8】 热可塑性樹脂が、(a)エチレン単位50~99質量%、(b)不飽和カルボン酸グリシルエステル単位および/または不飽和グリシルエーテル単位0. 1~3.0質量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位0~49. 9質量%からなるエボキシ基含有エチレン共重合体であることを特徴とする請求項6記載の樹脂組成物。

【請求項9】 (A)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)が、溶融後、冷却する際に、150°C以上に5J/g以上の結晶化の発熱ピークを示すポリマーであることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項10】 (A)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)が、溶融、冷却後、再び加熱する際に、150°C以上に5J/g以上の結晶融解の吸熱ピークを示すポリマーであることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の樹脂組成物。

10 【0001】

【請求項11】 請求項1~10のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる成形品。

【発明の詳細な説明】

10 【0002】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性に優れ、電気絶縁性、柔軟性等を有する、射出成形品、フィルム、ボトル、シート等の成形品材料として有用な、成形加工性等に優れる樹脂組成物及びそれを用いた成形品に関する。

20 【0003】

【従来の技術】ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドなどの所謂スーパーエンジニアリングプラスチックは、優れた耐熱性を有することから工業的に幅広く用いられている。しかし、非常に高価である、成形加工性が不十分なものがある、柔軟性が乏しい、など種々の問題点が指摘されている。また、ポリ(2, 6-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)は、比較的安価で、電機絶縁性などに優れた樹脂であり、多くの分野で使用されている。しかし、成形加工性が悪い、耐熱性が不十分である、などの問題点が指摘されている。一方、ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)は、耐熱性良好な樹脂であり、製法によっては非常に耐熱性に優れるものが得られる。しかし、現行の製法では成形加工性が不十分である。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性に優れ、電気絶縁性、柔軟性等を有する成形品材料等として有用な、成形加工性等に優れる樹脂組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、耐熱性に優れ、電気絶縁性、柔軟性等を有する、射出成形品、フィルム、ボトル、シート等の成形品を提供することにある。

30 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と、(B)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体とを含有することを特徴とする樹脂組成物が提供される。また本発明によれば、前記樹脂組成物を用いてなる成形品が提供される。

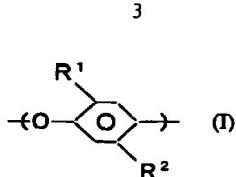
40 【0006】

【発明の実施の形態】次に本発明を詳細に説明する。本発明の樹脂組成物は、(A)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)(以下、(A)成分といふことがある)と、(B)ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)と反応性を有する官能基を含む共重合体(以下、(B)成分といふことがある)とを含有する。

50 【0007】

(A)成分である、ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)は、一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリマーである。

〔化1〕



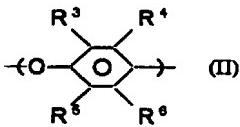
〔0006〕一般式(I)において、R¹及びR²は置換基であって、好ましくは、それぞれ独立に、炭化水素基又は置換炭化水素基等を示す。前記炭化水素基としては、炭素原子数1～20のアルキル基、アラルキル基又はアリール基等が好ましく挙げられる。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、シクロベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルエチル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。前記置換炭化水素基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、二置換アミノ基等で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基等が好ましく挙げられる。具体的には、例えば、トリフルオロメチル基、2-t-ブチルオキシエチル基、3-ジフェニルアミノプロピル基等が挙げられる。

〔0007〕上記一般式(I)のR¹及びR²は、共に、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

〔0008〕本発明に用いる前記(A)成分において、上記一般式(I)で表される繰り返し構造単位以外の構造については特に限定はない。好ましくは、前記(A)成分中的一般式(I)で表される繰り返し構造単位が、80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上含まれることが望ましい。(A)成分において、一般式(I)で表される繰り返し構造単位以外の構造としては、例えば、一般式(I)で表わされる繰り返し単位を有してもよい。

〔0009〕

〔化2〕



一般式(II)において、R¹及びR²は、水素原子又は上記一般式(I)中のR¹及びR²と同様な基が例示できる。R¹及びR²としては、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基又は置換炭化水素基が挙げられ、R¹及びR²が環を形成していくてもよい。

〔0010〕上記R¹及びR²における炭化水素基としては、これらで環を形成しない場合、炭素原子数1～20のアルキル基、アラルキル基又はアリール基が好まし

い。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、シクロベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルエチル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。R¹及びR²が環を形成する場合、R¹及びR²は-(CH₂)_n-、-(CH₂)_n-又は-CH=CH-CH=CH-であることが好ましい。

〔0011〕上記R¹及びR²における置換炭化水素基としては、これらで環を形成しない場合、ハロゲン原子、アルコキシ基、二置換アミノ基等で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基で例示できる。具体例としては、トリフルオロメチル基、2-t-ブチルオキシエチル基、3-ジフェニルアミノプロピル基等が挙げられる。R¹及びR²が環を形成する場合、R¹及びR²は-C₆H₅-O-CH₂-、-(CH₂)_n-又は-CH=CH-C₆H₅-であることが好ましい。

〔0012〕上記一般式(II)のR³及びR⁴は、共に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

〔0013〕本発明に用いる(A)成分は、該(A)成分を溶融後、冷却する際に、150℃以上に5J/g以上の結晶化の発熱ピークを示すことが好ましい。また、(A)成分を溶融、冷却後、再び加熱する際に、150℃以上に5J/g以上の結晶融解の吸熱ピークを示すことが好ましい。本発明に用いる(A)成分は、1,2-ジクロロベンゼンに150℃以上で完全に溶解するものが好ましい。溶解する温度は、150℃以上であればよいが、通常は150～180℃である。完全に溶解しない場合は、ゲル分を含んでおり好ましくない。本発明に用いる(A)成分の分子量は特に限定されないが、数平均分子量が500～1000000が好ましく、1000～50000がさらに好ましい。

〔0014〕上記(A)成分を調製するには、例えば、EcteticaQuim., 18, 93-100(1993)に記載された、銅/テトラメチルエチレンジアミン触媒を用いる方法、Polymer, 20(8), 995-1002(1979)に記載された、銅/ジメチルビリジン触媒を用いる方法、Chem. Prum., 22(9), 451-454(1972)に記載された、銅/モノアルキルアミン触媒を用いる方法、Polimery, 14(11), 535-538(1969)に記載された、銅/ジアルキルアミン触媒を用いる方法、特公昭47-619号公報に記載された、マンガン/アルコキサイド触媒を用いる方法等に準拠して適宜製造することができる。また、Polymer preprint, Japan, vol. 48, No. 4, P707(1999)に記載された、配位原子が窒素原子である三座配位子と銅原子とからなる銅錯体触媒を用いて、酸素存在下で、2,5-ジ置換フェノールを重合してポリ

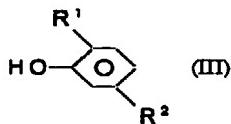
(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)を得る方法等に準拠して製造することができる。

【0015】(A)成分の好ましい製造方法としては、上述の、配位原子が窒素原子である三座配位子と銅原子からなる銅錯体触媒を用いて、酸素存在下で一般式(III)で示される、2, 5-ジ置換フェノールの1種又は2種以上を重合してポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)を得る方法が挙げられる。

【0016】

【化3】

10



一般式(III)中、R¹及びR²は一般式(I)のものと同じである。

【0017】前記銅錯体触媒は、窒素原子である三座配位子と銅原子からなる銅錯体触媒である。該銅錯体触媒における三座配位子とは、配位原子が窒素原子である三座配位子である。三座配位子は配位原子数が3個の配位子であり、(A)成分の製造に用いることができる三座配位子は、配位原子が窒素原子である以外には特に限定はないが、実質的に形成される錯体として、該三座配位子1個あたり銅原子の数は1個以上が好ましく、より好ましくは1～3個であり、さらに好ましくは1個である。ここでいう銅錯体は、例えば、三座配位子化合物と銅化合物とを適当な溶媒中で混合する方法等により合成できる。該銅化合物としては、銅のブレンステッド酸塩等が適宜用いられる。三座配位子化合物としては、市販品を適宜用いることができるが、J. Chem. Soc. Dalton Trans., 83(1993)やJ. Am. Chem. Soc., 8865, 117(1995)等に基づいて合成することも可能である。該銅錯体は、あらかじめ合成された錯体を用いることができるが、反応系中で錯体を形成させてもよい。

【0018】(A)成分の製造において、上記銅錯体触媒は、単独で、または混合して使用することができる。該触媒は任意の量で用いることができるが、一般的にはフェノール性出発原料に対する銅の量として、0.001～50モル%が好ましく、0.01～10モル%がより好ましい。

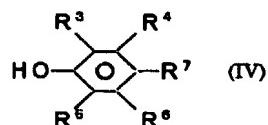
【0019】上述の配位原子が窒素原子である三座配位子と銅原子からなる銅錯体触媒を用いて、上記一般式(I II)で表される2, 5-ジ置換フェノールを酸素存在下で重合して得られる(A)成分のポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)は、得られたポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)のパウダーを溶融後、冷却する際に、150°C以上に5J/g以上の結晶化の発熱ピークを示すので好ましい。

【0020】また、本発明に用いる(A)成分は、上記一

般式(III)で示される2, 5-ジ置換フェノール单独若しくは混合物を酸化重合させる方法によっても得ることができる。この際、一般式(IV)で表されるフェノールを混合して酸化重合することもできる。

【0021】

【化4】



一般式(IV)中、R³～R⁶は水素原子又は一般式(II)のR³～R⁶と同じ基が例示でき、R⁷は水素原子又はフェノキシ基であることが好ましい。

【0022】上記酸化重合させる方法における酸化剤は、酸素であり、不活性ガスとの混合物であってもよく、空気でもよい。酸素の使用量は、フェノール性出発原料に対して通常、当量以上大過剰に使用することができる。

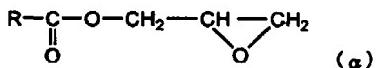
20 【0023】本発明に用いる(A)成分を調製する際の反応においては、反応溶媒の不在下でも実施することは可能であるが、一般には溶媒を用いることが望ましい。溶媒はフェノール性出発原料に対し不活性かつ反応温度において液体であれば、特に限定されない。また、反応温度は、反応媒体が液状を保つ範囲であれば特に制限はない。溶媒を用いない場合は、フェノール性出発原料の融点以上の温度が必要である。好ましい温度範囲は0～200°Cであり、より好ましくは0～150°Cであり、さらに好ましくは0～100°Cである。

30 【0024】本発明に用いる(B)成分において、(A)成分と反応性を有する官能基としては、(A)成分と反応性を有しておればよく、例えば、オキサゾリル基、エポキシ基、アミノ基等が挙げられ、好ましくはエポキシ基である。エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては、例えば、グリシジル基が挙げられる。本発明に用いる(B)成分としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1～30質量%含有することが好ましい。更に本発明に用いる(B)成分としては、本発明の樹脂組成物により製造される成形品の熱安定性や柔軟性を良好とするために、その結晶の融解熱量が3J/g未満の共重合体であることが好ましく、また(B)成分のムーニー粘度は3～70が好ましく、3～30がさらに好ましく、4～25が特に好ましい。ここで、ムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100°Cラージローターを用いて測定した値をいう。

40 【0025】上記(B)成分において、(A)成分と反応性を有する官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、共重合体の合成段階で、かかる官能基を有する单量

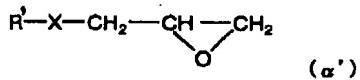
体を共重合により導入する方法、共重合体にかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。上記かかる官能基を有する単量体としては、中でもグリシジル基を有する単量体、具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジルエーテルが好ましく用いられる。

【0026】不飽和カルボン酸グリシジルエステルは、好ましくは下記式(α)で示される化合物等が挙げられ、
【化5】



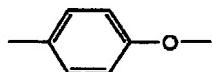
(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基を示す。)また不飽和グリシジルエーテルとしては、好ましくは下記式(α')で示される化合物が挙げられる。

【化6】



(式中、R'はエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を示し、Xは-CH₂-O-または下記構造の基を示す。)

【化7】



【0027】上記式(α)で示される不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル等が挙げられる。上記(α')で示される不飽和グリシジルエーテルとしては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が挙げられる。

【0028】上記(B)成分としては、上述の官能基を有するゴムおよび／または熱可塑性樹脂も挙げられる。特に、本発明の組成物により得られるフィルムまたはシート等の成形体に、優れた熱安定性や柔軟性を付与することが可能であるゴムの使用が好ましい。ここで、ゴムとは、新版高分子辞典(高分子学会編、1988年出版、朝倉書店)による室温にてゴム弾性を有する高分子物質に該当するものであり、例えば、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体(ランダム共重合体、ブロッカ共重合体(SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む)、グラフト共重合体等すべて含まれる)又はその水素添加物、イソブレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソ

ブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-ブロピレン-スチレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン共重合体ゴム、スチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-ブロピレン共重合体ゴム、バーフルオロゴム、ふつ素ゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(例えば、ポリブロピレンオキシド等)、エピクロロヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体が好ましく用いられ、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。これらのゴム様物質は、いかなる製造法(例えば乳化重合法、溶液重合法等)、いかなる触媒(例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等)で調製されたものでもよい。

【0029】上記ゴム様物質に、(A)成分と反応性を有する上述の官能基を導入した、本発明の(B)成分としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴム等のエポキシ基を有するゴムが好ましく挙げられる。前記(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールとから得られるエステルである。アルコールとしては、炭素原子数1～8のアルコールが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

【0030】前記エポキシ基を有するゴムの好ましい例としては、得られるフィルムまたはシート等の成形体の熱安定性や機械的性質を向上させるために、(メタ)アクリル酸エステル単位40質量%を超える97質量%未満、さらに好ましくは45～70質量%、エチレン単位が3質量%以上50質量%未満、さらに好ましくは10～49質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位および／または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30質量%、さらに好ましくは0.5～20質量%のものが挙げられる。

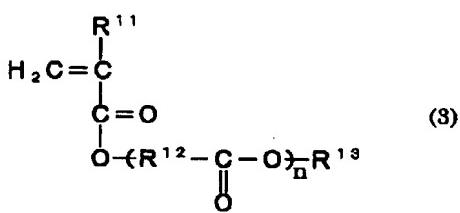
【0031】上記ゴム様物質に、エポキシ基等の上記官能基を導入する方法は、特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、ゴムの合成段階で、かかる

官能基を有する単量体を共重合により導入する方法、ゴムにかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。ゴムの共重合は、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合等によって製造できる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特公昭61-127709号公報等に記載された方法に基づいて、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500kg/cm²以上、温度40~300°Cの条件等により行なうことができる。

【0032】本発明に用いる(B)成分としてのゴムとしては、他に、かかる官能基を有する、アクリルゴム、またはビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴム等も例示できる。前記(B)成分としてのアクリルゴムは、一般式(1)~(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体を主成分とするアクリルゴムが好ましい。

【0033】

【化8】



【0034】式(1)中、R⁸は炭素原子数1~18のアルキル基又はシアノアルキル基を示す。式(2)中、R⁹は炭素原子数1~12のアルキレン基、R¹⁰は炭素原子数1~12のアルキル基を示す。式(3)中、R¹¹は水素原子又はメチル基、R¹²は炭素原子数3~30のアルキレン基、R¹³は炭素原子数1~20のアルキル基又はその誘導体を示し、nは1~20の整数を示す。

【0035】上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、アクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレート等が

挙げられる。上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブロキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が挙げられる。上記一般式(1)~(3)で表される化合物は、重合に際して1種あるいは2種以上用いてアクリルゴムの主成分とすることができます。

【0036】かかるアクリルゴムを製造する際の成分としては、上記一般式(1)~(3)で表される化合物の他に、必要に応じて、これらと共に重合可能な不飽和単量体を用いることもできる。このような不飽和単量体としては、例えば、ステレン、α-メチルステレン、アクリロニトリル、ハロゲン化ステレン、メタクリロニトリル、アクリラミド、メタクリラミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリラミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリラ酸、イタコン酸、フルラ酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0037】好ましい構成成分比は、得られる樹脂組成物の成形か構成を良好にし、また得られる成形品の耐熱性や耐衝撃性を向上させるために、上記一般式(1)~(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体単位40.0~99.9質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位0.1~30.0質量%、上記一般式(1)~(3)で表される化合物の少なくとも一種と共重合可能な不飽和単量体単位0.0~30.0質量%となる割合が望ましい。

【0038】本発明に用いる(B)成分としての上記アクリルゴムの製法は特に限定されず、例えば、特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764号明細書等に記載される周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはバルク重合する方法により製造できる。

【0039】上記ビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとしては、ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とする構成単位と、共役ジエン化合物を主体とする構成単位とからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴム等が挙げられる。このようなビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいはその水添物は、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等に記載される周知の方法で製造できる。

【0040】上記ビニル芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ステレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、α-メチルステレン、p-メチルステレン、ビニ

11

ルナフタレン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。上記共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、ビレリレン、1, 3-ベンタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等が挙げられ、ブタジエン又はイソブレンが好ましい。

【0041】本発明に用いる(B)成分としてのゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。上記(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物等を用いることで達成されるが、これらに限定されない。

【0042】本発明の(B)成分としての熱可塑性樹脂としては、(a)エチレン単位が50~99質量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1~30質量%、好ましくは0.5~20質量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0~50質量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体が挙げられる。上記エチレン系不飽和エステル化合物(c)としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0043】上記エポキシ基含有エチレン共重合体としては、例えば、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸メチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸エチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位と酢酸ビニル単位とからなる共重合体等が挙げられる。該エポキシ基含有エチレン共重合体のマルトイントックス(以下、MFRということがある。このMFRはJIS K6760により、190°C、2.16 kg荷重にて測定)は、好ましくは0.5~100 g/10分、更に好ましくは2~50 g/10分である。MFRはこの範囲外でもよいが、MFRが100 g/10分を超えると樹脂組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5 g/10分未満では(A)成分との相溶性が劣り好ましくない。該エポキシ基含有エチレン共重合体は、得られる成形品の機械的性質を向上させるために、曲げ剛性率が10~1300 kg/cm²の範囲のものが好ましく、20~1100 kg/cm²のものがさらに好ましい。

【0044】上記エポキシ基含有エチレン共重合体の調製方法は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンとをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100

50

12

~300°Cで適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高圧ラジカル重合法等が挙げられる。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で溶融グラフト共重合させる方法等も挙げることができる。

【0045】本発明の樹脂組成物の組成は、通常、(A)成分1~99質量%、好ましくは40~99質量%と、(B)成分99~1質量%、好ましくは60~1質量%が好ましい。特に、(A)成分を連続相とし、(B)成分を分散相とする樹脂組成物であることが好ましい。(A)成分が1質量%未満では得られる成形品の耐熱性が低下し好ましくない。また成分(A)が99質量%を超えると該樹脂組成物の成形加工性が低下する場合があり好ましくない。

【0046】本発明の樹脂組成物は、機械の詳細は不明ではあるが、(A)成分と(B)成分との間で反応が生起し、そのために該樹脂組成物の成形性が向上し、優れた物性を示すものと考えられる。

【0047】本発明の成形品は、上記本発明の樹脂組成物を用いて得ることができます。例えば、溶液状態で樹脂組成物の各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法等が挙げられる。また、溶融状態で各成分を混練する方法も挙げられる。溶液状態で各成分を混合するには、例えば、(A)成分と(B)成分とを各々の良溶媒を適宜選択し、混合することが好ましい。かかる溶媒としては、1, 2-ジクロロベンゼン、アニソール、トレエン、p-ジメトキシベンゼン、p-メチルアニソール等が挙げられる。中でも1, 2-ジクロロベンゼンが好ましい。

【0048】各成分を溶媒中に溶解させるために、溶媒を加熱して使用することができます。該溶液から溶媒を除去して本発明の成形品を得ることができると、かかる溶液をガラス板等の上に流延し、溶媒を乾燥除去することで、本発明の成形品をフィルムとすることができます。また、該溶液を水、水銀等の液体表面に流延し、溶媒を除去することでもフィルムとすることができます。

【0049】溶融混練により本発明の成形品を得るには、一般に使用されている一軸又は二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いて製造することができる。中でも二軸の高混練機の使用が好ましい。混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も採用できる。

【0050】本発明の成形品は、上記本発明の樹脂組成物を、射出成形、押し出し成形、ブロー成形、プレス成形等の周知の加工方法により、射出成形品、シート、ボトル等にすることもできる。また、上記本発明の樹脂組成物を、例えば、Tダイから溶融樹脂を押し出し巻き取るTダイ法、環状ダイスを設置した押し出し機から溶融樹脂

を円筒状に押し出し、冷却し巻き取るインフレーション成膜法、あるいは、熱プレス法や溶媒キャスト法によりフィルムまたはシートとして成形品を得ることもできる。本発明の成形品を製造するにあたっては、使用する本発明の樹脂組成物に、必要に応じて、例えば、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂等の離型改良剤、などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において適宜添加することができる。

【0051】

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されることはない。なお、例中の各種測定方法を以下に示す。

(1) 物性測定

(i) 屈曲試験：得られたフィルムに関し、東洋精機(株)製 MIT 屈曲試験機 Folding Endurance Tester MIT-D 型を使用し、JIS p 8115に基づいて、荷重 1 Kg f、折り曲げ角 135 度、折り曲げ曲面半径 1 mm、折り曲げ速度 175 回/m in で屈曲試験を行った。

(ii) 熱分析：Seiko Instrument, Inc., 製、EXSTAR DSC6 200 型を使用し、窒素雰囲気下で、昇温速度 10 °C/m in、測定範囲 23 ~ 360 °C、降温速度 10 °C/m in で測定を行った。

【0052】製造例1

<(A)成分の製造> 500 cc の三つ口フラスコに、Cu(C₁₂)₁(1, 4, 7-トリイソプロピル-1, 4, 7-トリアジシクロノナン)0.331 g を入れ、2, 5-ジメチルフェノール 10.4 g と、塩基として、2, 6-ジメチルビリジン 1.97 g をトルエン 170 g に溶解したものとを加えた。これを酸素で置換し、酸素を流しながら、40 °C で激しく攪拌した。6 日後、濃塩酸十数滴を加えて酸性にした後、反応混合物を大過剰のメタノールに注入し、沈殿した重合体を濾取した。得られた重合体をメタノールで十分洗浄し、減圧乾燥した後、白色の重合体 8.20 g を得た。得られた白色の重合体を、GPC 分析(溶媒：1, 2-ジクロロベンゼン、測定温度：100 °C) したところ、Mn は 3000、Mw は 17100 であった。なお、得られた重合体を、1, 2-ジクロロベンゼン-d₄ 中、100 °C で NMR 分析したところ、¹H-NMR より、2.17 ppm (6 H)、6.72 ppm (2 H) のピークが見られ、¹³C-

NMR より、15.6 ppm、120.3 ppm、151.1 ppm (もう一本は溶媒 d₄ と重なった。) のピークが観測された。この結果から、得られた重合体は、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンオキサイド構造を有するポリマーであることが確認された。

【0053】実施例1

内容量約 300 cc のガラス製サンプル管中に、製造例 1 で得られたポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド)0.5 g と、(B) 成分としての商品名：ボンドファースト 7 L (住友化学工業(株)製、組成：エチレン/グリシジルメタクリレート/アクリル酸メチル=67/3/30 (質量比)、MFR = 9、曲げ剛性率 = 60 Kg/cm²) 0.3 g と、1, 2-ジクロロベンゼン 12 cc とを導入し混合して樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物入りのサンプル管をホットプレート上に置き、ホットプレートの設定温度 180 °C で該サンプル管を 6 時間加熱した。加熱終了後、該サンプル管をホットプレートからおろして、内部の液をガラス板上に流延し、室温で 15 時間放置して溶媒を除去して、ポリ

20 (2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド) とボンドファースト 7 L (商品名) とからなるフィルムを得た。得られたフィルムは、厚み 29 μm で、フィルム表面にぶつや歯も認められず、色調もフィルム全体がごく薄い茶色で色むらもなく、外観良好なフィルムであった。得られたフィルムの屈曲試験を行ったところ、1000 回の屈曲でも破断しなかった。また、得られたフィルムの熱分析を行ったところ、303 °C に融点が認められた。

【0054】比較例1

30 ボンドファースト 7 L (商品名) を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にフィルムを作製したが、得られたフィルムは極めて脆く、手で折り曲げただけで容易に破断し、良好なフィルムは得られなかった。

【0055】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、(A) ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド) と、(B) ポリ(2, 5-ジ置換-1, 4-フェニレンオキサイド) と反応性を有する官能基を含む共重合体とを含有するので、成形加工性に優れる。また本発明の成形品は、このような樹脂組成物を用いるので、耐熱性に優れ、柔軟性等を有することから、射出成形品、フィルム、ボトル、シート等に最適であり、産業界に幅広く適用できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA11 AA12 AA12X AA15
AA15X AA20 AA20X AA21
AA21X AA22 AA22X AA26
AA33 AA33X AA34 AA34X
AA43 AA51 AA53 AA54 AA61
AA67 AA75 AA76 AA77 AH04
BB02 BB03 BB05 BB06 BB09
BC01 BC04
4J031 AA06 AA12 AA13 AA14 AA20
AA23 AA29 AA36 AA38 AA47
AA49 AA53 AA55 AA56 AA58
AA59 AB01 AC05 AC09 AD01
AF11
4J036 AK09 AK11 FB12